



JP7285001

Biblio



COATED CUTTING TOOL

Patent Number: JP7285001
Publication date: 1995-10-31
Inventor(s): OHARA HISANORI; others: 02
Applicant(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD
Requested Patent: ☐ JP7285001
Application Number: JP19940081445 19940420
Priority Number(s):
IPC Classification: B23B27/14; B23P15/28; C23C16/32; C23C16/34; C23C16/36; C23C16/40
EC Classification:
Equivalents: JP3353449B2

Abstract

PURPOSE: To provide a coated cutting tool on which a strong and highly abrasion resistant coating is formed.

CONSTITUTION: A surface of a base material made of tungsten carbide based carbide alloy is coated by a coating layer comprising an inner layer, which is constructed of a multiple layer consisting of the first layer touching the base material and made of titanium carbide nitride, the second layer formed on the first layer and made of titanium carbide nitride having hardness of 1600-2400kg/mm², and a coating made of titanium carbide, titanium nitride, or the like, and an outer layer, which is constructed of a monolayer or a multiple layer made of one kind or more material selected from aluminum oxide, zirconium oxide, hafnium oxide, titanium carbide, titanium carbide nitride, and titanium nitride. In this way, not only high abrasion resistance in the whole of the coating layer but also strong adhesion between the coating layer and the base material can be provided, while good peeling resistance in cutting is also provided.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-285001

(43)公開日 平成7年(1995)10月31日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 3 B 27/14	A			
B 2 3 P 15/28	A			
C 2 3 C 16/32				
16/34				
16/36				

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平6-81445	(71)出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22)出願日	平成6年(1994)4月20日	(72)発明者	大原 久典 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72)発明者	中堂 益男 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(72)発明者	小林 暁徳 兵庫県伊丹市昆陽北一丁目1番1号 住友 電気工業株式会社伊丹製作所内
		(74)代理人	弁理士 内田 明 (外2名)

(54)【発明の名称】 被覆切削工具

(57)【要約】

【目的】 強靱且つ耐摩耗性に優れた皮膜を形成した被覆切削工具に関する。

【構成】 炭化タングステン基超硬合金よりなる母材の表面に、内層が、母材と接する第1層が窒化チタンであり、その上の第2層が特定硬度を有する炭窒化チタンであり、更にその上にチタンの炭化物、窒化物等を被覆した多重層で構成され、外層が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン、窒化チタンから選ばれる一種以上の単層または多重層で構成されている被覆層を被覆してなることを特徴とする被覆切削工具。

【効果】 被覆層全体の耐摩耗性が高いだけでなく、被覆膜と母材との密着性が強固で、切削時の耐剥離性にも優れている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる成分として元素周期律表におけるIVa、Va又はVIa族元素の炭化物、窒化物及び炭窒化物からなる群から選ばれる1種以上の硬質成分とVTIII族金属成分からなる合金である母材の表面に化学蒸着法により硬質被膜を形成してなる被覆切削工具において、前記母材の表面に内層が、母材と接する第1層が窒化チタンであり、その上の第2層が硬度が1600～2400kg/mm²である炭窒化チタンであり、更にその上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物及びホウ窒化物からなる群から選ばれる一種以上を被覆した多重層で構成され、外層が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン及び窒化チタンからなる群から選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成されている被覆層を被覆してなることを特徴とする被覆切削工具。

【請求項2】 主たる成分として元素周期律表におけるIVa、Va又はVIa族元素の炭化物、窒化物及び炭窒化物からなる群から選ばれる1種以上の硬質成分とVTIII族金属成分からなる合金である母材の表面に化学蒸着法により硬質被膜を形成してなる被覆切削工具において、前記母材の表面に母材と接する第1層として厚み0.1～2.0μmの窒化チタンが被覆され、その上に第2層として硬度が1600～2400kg/mm²である炭窒化チタンが被覆されており、更にその上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物及びホウ窒化物からなる群から選ばれる一種以上からなる単層あるいは多重層を被覆し、これらの内層の上に外層として、酸化アルミニウム、炭化チタン、炭窒化チタン及び窒化チタンからなる群から選ばれる一種以上の単層又は多重層で構成されている被覆層を被覆してなることを特徴とする被覆切削工具。

【請求項3】 第2層の炭窒化チタンが柱状結晶粒から構成され、該炭窒化チタンの平均結晶粒径が、第2層の膜厚が4.0μm以下のときには0.1～1μmの範囲であり、第2層の膜厚が4.0μmを越え、20μm以下のときには0.5～3.0μmの範囲にあることを特徴とする請求項1又は2に記載の被覆切削工具。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は強靱且つ耐摩耗性に優れた皮膜を形成した被覆切削工具に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 切削工具の使用される環境がますます過酷になるのに伴い、炭化タングステン基超硬合金母材の表面に化学蒸着法(CVD法)や物理蒸着法(PVD法)等の手段によって各種のセラミックス皮膜を形成した、いわゆる被覆切削工具が広く活用されるようになってきている。このような皮膜の例としては、炭化チタン(TiC)、窒化チタン(TiN)及びアルミナ(Al₂O₃)

皮膜がある。これらの単層または複層コーティングによって、切削工具の耐摩耗性が向上するだけでなく、切削時に被削材と切削工具とが反応することを防止でき、結果的に工具の寿命向上が図れたことは、すでに公知の通りである。しかし、これらの被覆切削工具を用いて加工を行った場合、特に高速切削加工のように高温での被覆層の耐摩耗性が必要な加工、あるいは小物品加工のように加工数が多く被削材への食いつき回数が多い加工などで被覆層の耐摩耗性が不足したり、被覆層の損傷が発生することによる工具寿命の低下が発生していた。また、熱CVD法による被覆膜ではPVD法に比べて母材との密着性には優れるものの、母材の種類によっては、特に性能に寄与する切り刃稜線部において母材との界面に脆化層であるη相が厚く析出し易く、切削中にこのη相とともに被覆層が脱落して摩耗の進行が発生することから、工具寿命のばらつきを引き起こし、被覆層が十分に寿命の向上に寄与しているとは言えない場合があった。

【0003】 これらの従来から発生していた問題を解決するために、アセトニトリル(CH₃CN)等の有機CN化合物を用いた熱CVD法による炭窒化チタン膜(TiCN)の形成方法が注目されている(特開昭50-117809、昭50-109828号公報など)。この方法は、従来の熱CVD法に比べて、やや低い温度でのコーティングが可能であることから、一般に中温CVD法(MT-CVD法)と呼ばれている。従来の熱CVD法(高温CVD法; HT-CVD法と称する)では、チタン系皮膜の形成中に母材から皮膜へと元素(特に炭素)の移動が生じ、母材表面に変質層(η相と呼ばれるCo、W、C等の複炭化物)が生成する。この様にHT-CVD法において元素が移動する原因としては、被覆温度が高い(通常1000℃～1050℃)ことがまず考えられる。特に炭素の移動については、温度が高いことに加えて、皮膜形成中に気相からの炭素の供給が不十分であるために、形成中の皮膜と母材表面との間に、炭素の濃度勾配が生じ、皮膜が母材から炭素を吸うという現象が生じていることなどが考えられている。これに対してMT-CVD法は、被覆温度がやや低く(800℃～900℃)、気相からのCやNの供給が十分であるために、切り刃稜線部の界面でさえもη相が生じないとされている。

【0004】 MT-CVD法を採用した特許はその後多数出願されている。例えば特開平3-64469号公報及び特開平3-87368号公報では、いずれも超硬合金母材表面に直接MT-CVD法を用いてTiCN膜を形成した上に、HT-CVD法によりアルミナ(Al₂O₃)や窒化チタン(TiN)等の多層膜を形成した工具が提案されている。また、特開昭62-99467公報には、結晶粒径が0.5μm以下のTiCN膜及び/又はTiN膜を0.5～5.0μmの厚みで被覆した単

3

層あるいは積層皮膜が開示されており、TiCN膜の形成方法としては蒸着温度700~900℃におけるMT-CVD法が開示されている。しかし、この方法においても母材に接する膜はTiCN膜であった。

【0005】ところが、本発明者らがTiCN膜で被覆した超硬合金部材について研究を進める間に、MT-CVD法によるTiCN膜と超硬合金母材との密着性は、しばしば不安定になることが明らかとなった。これについて鋭意分析を進めた中から、その原因が、MT-CVD法によるTiCN皮膜の形成中に、反応生成物として生じる塩素ガスによって、超硬合金母材表面の結合相であるコバルト(Co)が腐食(エッチング)されていることが判明した。またアセトニトリル等の有機CN化合物の熱分解は、母材表面の化学結合状態に影響を受け易く、しばしば遊離炭素の生成を生じる。このような遊離炭素の発生は皮膜と母材との密着性を低下させ、先に述べた界面変質層の発生と複合することで、MT-CVD法による被覆切削工具の性能を不安定にしているのであった。超硬合金を基体としその表面にTiC、TiN、TiCNを多層膜に被覆した被覆超硬合金において、基体に隣接する最内層を0.1~1.0μmのTiNとした被覆超硬合金も開示されているが(特開昭61-170559号公報)、これはPVD法による被覆に関するものである。更に、皮膜の硬度については、一般的に高ければ高いほど耐摩耗性に優れていると考えられているが、単に硬度が高いだけでは皮膜の靱性が低下するために欠け易くなり、切削工具においては異常摩耗を起こし易く、実用に耐えないという問題があった。従って、硬度と靱性をバランスよく両立させる必要に迫られていた。皮膜の微細構造については、特開昭62-99467号公報のように、被覆層を構成するTiCN膜及び/あるいはTiN膜結晶粒の径が0.5μm以下であれば最適であるとの提案はなされているが、結晶粒の形状と粒径の評価法に関する記載がなく、現実的ではなかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記従来技術の問題点を解決し、MT-CVD法によるTiCN膜のメリットを最大限発揮させることで、従来以上に信頼性の高い被覆切削工具を提供することを目的としている。そしてこの目的を達成するために、被覆形成中における母材表面の変質を防止するとともに、皮膜と母材との界面に好ましくない物質の析出を抑制することのできる皮膜構造を有する被覆切削工具を提供するものであり、また、マクロな皮膜構造の最適化にとどまらず、微視的な構造や硬度の観点からみて最適な構造と最適範囲の機械的強度を有する被覆切削工具を提供するものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記問題

4

点を解決するために種々検討を加えた結果、MT-CVD法によるTiCN膜を母材表面に直接被覆するのではなく、まず母材の表面に第1層としてTiN膜を被覆し、その上に第2層としてTiCN膜を被覆することが上記問題点の解決に有効であることを見出した。また、第2層であるTiCN膜については、その微小硬度や結晶構造と粒子の大きさなどが皮膜の特性に大きく影響するすることを見出した。本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものである。

【0008】すなわち本発明は、(1)主たる成分として元素周期律表におけるIVa、Va又はVIa族元素の炭化物、窒化物及び炭窒化物からなる群から選ばれる1種以上の硬質成分とVII族金属成分からなる合金である母材の表面に化学蒸着法により硬質被膜を形成してなる被覆切削工具において、前記母材の表面に内層が、母材と接する第1層が窒化チタンであり、その上の第2層が硬度が1600~2400kg/mm²である炭窒化チタンであり、更にその上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物及びホウ窒化物からなる群から選ばれる1種以上を被覆した多重層で構成され、外層が、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、炭化チタン、炭窒化チタン及び窒化チタンからなる群から選ばれる1種以上の単層又は多重層で構成されている被覆層を被覆してなることを特徴とする被覆切削工具、

(2)主たる成分として元素周期律表におけるIVa、Va又はVIa族元素の炭化物、窒化物及び炭窒化物からなる群から選ばれる1種以上の硬質成分とVII族金属成分からなる合金である母材の表面に化学蒸着法により硬質被膜を形成してなる被覆切削工具において、前記母材の表面に母材と接する第1層として厚み0.1~2.0μmの窒化チタンが被覆され、その上に第2層として硬度が1600~2400kg/mm²である炭窒化チタンが被覆されており、更にその上にチタンの炭化物、窒化物、炭窒化物及びホウ窒化物からなる群から選ばれる1種以上からなる単層あるいは多重層を被覆し、これらの内層の上に外層として、酸化アルミニウム、炭化チタン、炭窒化チタン及び窒化チタンからなる群から選ばれる1種以上の単層又は多重層で構成されている被覆層を被覆してなることを特徴とする被覆切削工具、

(3)第2層の炭窒化チタンが柱状結晶粒から構成され、該炭窒化チタンの平均結晶粒径が、第2層の膜厚が4.0μm以下のときには0.1~1μmの範囲であり、第2層の膜厚が4.0μmを越え、20μm以下のときには0.5~3.0μmの範囲にある前記(1)又は(2)の被覆切削工具である。

【0009】

【作用】本発明の第1のポイントは、MT-CVD法によるTiCN皮膜を母材表面に直接被覆するのではなく、TiN皮膜を介して被覆する点にある。このようにする理由を以下に述べる。前記のように、MT-CVD

5

法によるTiCN膜と母材との密着性は、しばしば不安定になる。この原因について鋭意分析を進めた中から、被覆中の雰囲気に含まれる塩素ガスによって超硬合金表面の結合相(Co等)が腐食(エッチング)されていること、及び母材上での有機CN化合物の分解が不安定であるために遊離炭素が生じ易いことが判明した。結合相の腐食は母材表面の靱性低下を招き、遊離炭素の発生は皮膜と母材との密着性を低下させ、これらが複合することで、MT-CVD法による被覆切削工具の性能を低下させていると考えられる。特に結合相の腐食は従来のHT-CVD法では発生していなかった現象であり、MT-CVD法に特有の問題であると考えられる。

【0010】そこで鋭意検討を重ねた結果、母材の表面に第1層としてTiN膜を被覆すると、超硬合金母材の腐食が抑制され、またこの上にMT-CVD法によりTiCN皮膜を被覆する際に、遊離炭素等の発生も抑制されることがわかった。第1層をTiN膜とすることによりこのような効果が得られるのは、母材に接する第1層のTiN膜が、超硬合金等の母材の腐食に対して保護膜の働きをするると同時に、MT-CVD法によりTiCN皮膜を形成する際の表面反応を安定化させるためと推定される。第1層のTiN皮膜の膜厚は0.1 μ m以上であることが好ましい。またこのTiN膜の厚みが2.0 μ mを越えると、工具としての耐摩耗性がかえって低下するため、2.0 μ m以下であることが好ましい。このTiN膜の形成方法としては窒素ガス、水素ガス、四塩化チタン等を原料とした公知のCVD法を用いることができる。この第1層のTiN膜を中間層として、その上にMT-CVD法によるTiCN膜を形成する。

【0011】本発明の第2のポイントは、TiN膜の上に形成するTiCN膜を特定の硬度あるいは特定の硬度及び構造とする点にある。すなわち、第2層のTiCN膜の硬度が、1600~2400kg/mm²の範囲であり、そのTiCNが柱状結晶粒から構成され、該TiCNの平均結晶粒径が、第2層の膜厚が4.0 μ m以下のときには0.1~1 μ mの範囲であり、第2層の膜厚が4.0 μ mを越え、2.0 μ m以下のときには0.5~3.0 μ mの範囲にある皮膜が最適である。ここで言う皮膜の硬度とは、マイクロピッカース硬度あるいはヌーブ硬度のことを指す。具体的には、皮膜表面を母材と平行あるいは適当な角度をつけて研磨し、この研磨された面に、例えば荷重25~50g、荷重時間10~20秒でピッカースあるいはヌーブの圧痕をつけ、その圧痕のサイズを計測することにより測定される。工具用薄膜の硬度測定に際しては、圧子の侵入深さが皮膜厚みを越えると、正しい硬度が測定できないため、少なくとも侵入深さが皮膜厚みの半分以下となるような測定方法及び荷重を選択する必要がある。ただし、薄膜硬度測定法として開発されたダイナミック硬度測定法(圧子の押し込み深さと押し込み荷重と関係から硬度を求める方法)は、

6

得られる測定値とピッカース硬度(あるいはヌーブ硬度)との絶対値での比較が困難なため、被覆切削工具の硬度測定法としては好ましくない。

【0012】一方平均結晶粒径とは、皮膜の厚みを0.1~2.0 μ mとしたときに皮膜表面から走査電子顕微鏡等で観察したときの、柱状結晶の先端の結晶粒の大きさ、すなわち、柱状結晶先端部の太さのことである。平均結晶粒径の評価は、顕微鏡により撮影された表面写真において、決まった寸法の視野の中に100個の結晶粒が見られた時には、一辺の長さ10 μ mを100の平方根である1.0で割ることによって、1 μ mと評価される。このとき、視野からわずかでもはみ出した結晶粒については、0.5と数えるものとする。しかし積層膜の場合は、皮膜の成長面を直接観察することができないので、平均結晶粒径の評価方法としては、被覆超硬合金部材の被覆層を母材に対して平行あるいは適当な角度(10°以下が好ましい)をつけて研磨し、適当な腐食液(弗酸と硝酸と蒸留水の混合溶液等)を用いて結晶粒界を浮き上がらせた後に、走査型電子顕微鏡で観察する方法や、薄片に加工した試料を透過型電子顕微鏡で観察する方法などの方法を使用する。いずれも適切な倍率で撮影した写真から、結晶粒径を算出する。ただし、X線回折法による結晶粒径の算出は、計算値が皮膜の残留応力等に影響され易いため、好ましくない。

【0013】前記のような特定の硬度あるいは特定の硬度及び構造を有するTiCN膜はMT-CVD法により容易に形成させることができる。この第2層のTiCN膜の形成はアセトニトリル、水素ガス、四塩化チタン等を主原料とし、更に窒素あるいはアルゴンを原料ガス中に添加し、基板温度800~980℃、反応槽内圧力40~150Torrで実施される。

【0014】前記のようにTiCN膜を特定の硬度及び構造とする理由は以下のとおりである。まず皮膜硬度については、硬度が高いほど耐摩耗性に優れるとされているが、これはいわゆる擦り摩耗と呼ばれる、室温付近における穏やかな摩耗における傾向である。したがって、切削工具にチタン系セラミックス、即ちTiN、TiCN、TiCを適用する場合に、擦り摩耗に対する耐久性を向上させるためには、TiCが最も優れているとされている。しかし切削工具の様に、衝撃や熱を伴った摩擦摩耗現象においては、単に硬度が高いだけでは靱性や耐酸化性に劣るため、しばしば異常な摩耗を生じ、安定した寿命を示さない場合が多い。したがって、安定して長い寿命を得るためには、適当な硬度と併せて、破壊しにくい、あるいは破壊しても小規模で終わる様な微細構造を持つとともに、耐酸化性も併せ持つことが望まれる。このような目的のためには、耐酸化性に優れたTiNと、高い硬度を持ったTiCの両方の長所を併せ持ったTiCNが最適である。本発明ではこのTiCN皮膜の硬度および細構造について検討し、最適の範囲を定めて

いる。

【0015】すなわち、TiCN皮膜の微細構造については後述するが、皮膜の硬度については 1600 kg/mm^2 以上、 2400 kg/mm^2 以下であれば本発明の目的のために最適であることがわかった。チタン系セラミックスは、 $\text{Ti}_x\text{C}_{1-x}\text{N}_x$ （但し $0 \leq x \leq 1$ ）で組成を表現したときに、 x が大きい程硬度が高くなるという性質を持ち、 $x=0$ （即ちTiN）のときの 2000 kgf/mm^2 から、 $x=1$ （即ちTiC）のときの 3000 kgf/mm^2 まで、 x の値の増大に伴って、ほぼ直線的に硬度が上昇するとされる。しかし硬度は、CとNの比率以外にも、Tiとの比率や不純物、残留応力、微細構造等によっても左右される。本発明においてTiCNと称する皮膜は、これらの種々の因子のいずれかが作用しているのかはさだかではないが、硬度が $1600 \sim 2400\text{ kg/mm}^2$ の時に、最も安定した工用具用皮膜が得られることが判明した。硬度が 1600 kg/mm^2 を下回ると、摩耗が早く進むため、好ましくない。一方硬度が 2400 kg/mm^2 を越えると、靱性が極端に低下し、欠けを生じ易くなるため、好ましくない。

【0016】さて、TiCN皮膜の硬度が前記範囲内ならば、比較的寿命の安定した工用具を得ることができるが、次に述べる様に皮膜の微細構造が最適な構造となっていれば、更に好ましい。MT-CVD法により被覆されたTiCN膜は、被覆時の条件によって様々な微細構造をとる。本発明者らの研究によれば、この様な微細構造として代表的なものは、次のタイプ1～3の3通りに分類できることがわかった。

（タイプ1）ドーム状の一次粒子が集合した二次粒子から皮膜表面が構成されたもの。一次粒子の結晶粒径が $0.1\mu\text{m}$ 未満である場合が多い。皮膜形成雰囲気中での原料ガスの濃度が高すぎるために皮膜の成長速度が毎時 $2\mu\text{m}$ 以上になっている場合や、蒸着温度が低い場合に発現する。

（タイプ2）明瞭な多角形からなる一次粒子から皮膜表面が構成されたもので、柱状の断面構造を持ち、それぞれの柱が比較的細いもの。つまり、柱状結晶粒の成長が、初期にはテーパ状であるが、膜厚が $2\mu\text{m}$ を超えたあたりから、柱の太さが余り変化しなくなる場合を指す。蒸着温度が適正であり、原料ガスの濃度や比率が適正であるときに見られる。具体的な平均結晶粒径と膜厚との関係は、次の通りとなっている。

- ・膜厚が $4.0\mu\text{m}$ 以下のとき、粒径が $0.1 \sim 1\mu\text{m}$
- ・膜厚が $4.0 \sim 20\mu\text{m}$ のとき、粒径が $0.5 \sim 3.0\mu\text{m}$

本発明の目的のためにはこのタイプのものが好ましい性状を示す。なお、切削工具においては $20\mu\text{m}$ を超える厚みのTiCN層は、工具の靱性低下を招くため現実的ではない。

（タイプ3）明瞭な多角形からなる一次粒子から皮膜表面が構成されたもので、柱状の断面構造を持ち、それぞれの柱が皮膜の成長に従い、太くなっていくもの。つまり、柱状結晶粒の成長がテーパ状であり、タイプ2の結晶粒径と膜厚との関係には当てはまらずに、膜厚の増大に伴って柱の太さが増大していく場合を指す。蒸着温度が高い場合や、原料ガス濃度が低いために皮膜の成長速度が遅い場合に見られる。

【0017】前記のように下地中間層としてTiN膜を形成した母材上に、前記3つのタイプのTiCN皮膜を形成させて工用具を試作し、切削試験における逃げ面摩耗性を評価した結果、各タイプの皮膜の摩耗挙動にはそれぞれ以下のような特徴があることが判明した。

（タイプ1）皮膜の耐摩耗性が低く、皮膜の正常摩耗から母材の露出、溶着、異常摩耗と急速に進展する。

（タイプ2）皮膜は正常摩耗を示すが、皮膜の耐摩耗性が高いために、非常に長い工具寿命を示す。

（タイプ3）タイプ2と同様に皮膜の耐摩耗性が高く、工具寿命は概ね長い、しばしば皮膜が局部的に欠け等の異常摩耗を生じ、母材の異常損傷を引き起こす。

タイプ1の皮膜は、TiCN皮膜の結晶性が低く、皮膜を構成する粒子同志の結合が弱いために、皮膜が崩れながら摩耗しているものと推定される。一方タイプ3の皮膜は耐摩耗性に優れるものの、結晶粒径が大きいために皮膜が大規模に破壊する傾向があり、工具切れ刃のチッピング等の異常摩耗につながっているものと推定される。これに対しタイプ2の皮膜は、耐摩耗性に優れると共に、安定して正常摩耗を示すために、工具の異常摩耗を生じることがなく、本発明の目的のために極めて好適な特性を有している。

【0018】これらの各皮膜の特性の具体的な内容は実施例において詳しく説明するが、いずれにしても、特許請求の範囲に記載した特性を有するTiCN膜は、安定して優れた切削性能を示す工用具を得るために必要なものである。また、本明細書においては、母材を炭化タングステン基超硬合金についてのみ記したが、炭窒化チタン基の硬質相を金属結合相で焼結したサーメットにおいても、全く同じ効果が得られる。したがって、本発明の工具における皮膜構造は、超硬合金以外にも炭窒化チタン基サーメットにも適用可能である。

【0019】

【実施例】以下実施例により本発明をさらに具体的に説明する。

<実施例1>（内層の構造）

CNMG120408の形状の炭化タングステン基超硬合金（ISO P10）の表面に、公知の熱CVD法により厚み $0.6\mu\text{m}$ のTiN膜を形成した後に、MT-CVD法によりTiCN皮膜を形成した。TiCN膜の形成条件は、 TiCl_4 ：2%、 CH_4 ：CN：1%、 H_2 ：90%、Ar：残（いずれも流量モル比）、総流

量20リットル/分、基板温度900℃、反応槽圧力7.2 Torrとした。TiCN膜の厚みは、成膜時間を調整することにより変化させた。更に第2層のTiCN膜の上に、公知の熱CVD法によりTiBN膜とAl₂O₃膜とをこの順で積層し、本発明の被覆切削工具を得た。得られたTiCN膜の膜厚と平均結晶粒径、硬度及び界面腐食層の有無を測定した結果を表1に示す。平均結晶粒径の測定は、表面のAl₂O₃膜とTiBN膜を除去することも兼ねて皮膜の成長面を研磨して平滑にし、弗酸と硝酸と蒸留水の混合液を用いてエッチングしてTiCN膜の結晶粒界を出し、これを走査型電子顕微鏡を用いて観察し、前記(0012)の段落に記載した方法により測定した。TiCN膜の硬度は、皮膜の成長*

*面を研磨して平滑にし、ヌーブ硬度計(荷重:25g、荷重時間:20秒)にて測定した。硬度の単位はkgf/mm²である。比較の為に、下地TiNを入れない場合(比較例1)と、アルゴン(Ar)を用いないMT-CVD法によるTiCN膜の場合(比較例2)についても記した。いずれも本発明の被覆切削工具と同様に、公知の熱CVD法により、TiBN膜とAl₂O₃膜とをこの順で積層した。また、得られたTiCN膜の組成xは、いずれも約0.6であることが、X線光電子分光(XPS)法及びX線回析法によって確かめられた。

【0020】

【表1】

表1

No.	TiCN膜厚(μm)	TiCN膜粒径(μm)	TiCN膜硬度	界面腐食層の有無
本発明品1	1.4	0.54	1950	なし
本発明品2	3.5	0.96	1860	なし
本発明品3	5.1	1.34	2130	なし
本発明品4	10.7	1.83	2010	なし
本発明品5	18.5	2.73	2210	なし
比較例1	5.2	1.72	2080	あり
比較例2	5.8	3.23	2440	なし

【0021】表1より、下地TiN膜がない比較例1においては、母材と皮膜との界面に腐食層が生じることがわかる。また、アルゴンを添加せずにMT-CVD法により形成した比較例2のTiCN膜は、平均結晶粒径が大きく、硬度も高いことがわかる。表1の本発明品1～5に見られる様に、MT-CVDの原料ガス中へのアルゴン添加によって柱状結晶の成長挙動が変化し、皮膜の成長に伴う平均結晶粒径の増大が抑制されたり、TiCN膜の硬度が低下する原因は明らかではない。また、ここでは詳しくは述べないが、同様の現象がアルゴンの代わりに窒素ガスを添加したMT-CVDによるTiCN※

※膜形成においても見られることが、本発明者らによって確認されている。

【0022】次に表1に示した試料のうち、皮膜厚みの近似した本発明品3、比較例1、比較例2の試料について、表2に示す条件で切削試験を実施した。結果を表3に示す。この試験では、TiCN膜の耐摩耗性と、内層(母材に接するTiN膜とその上のTiCN膜までを指す)と母材との密着性、皮膜の耐欠損性について評価した。

【0023】

【表2】

表2

条 件 名	切削条件
被削材	SCM415
切削速度(m/min)	250
送り(mm/rev)	0.3
切込み(mm)	1.5
切削油	あり(水溶性)
切削時間	1パス10秒で300回繰り返し

【0024】

【表3】

表 3

No.	逃げ面平均摩耗量 (mm)	剝離の有無	刃先部の欠け
本発明品 3	0.12	なし	なし
比較例 1	0.18	あり	なし
比較例 2	0.14	なし	あり

【0025】表3からわかる様に、本発明品は、耐摩耗性に優れると同時に耐剥離性、耐欠損性にもすぐれることがわかる。一方、下地TiN膜のない場合（比較例1）は、皮膜の耐剥離性に劣るが、これは母材界面に腐食層が見られ、皮膜の耐剥離性に劣るためと考えられる。次にTiCN膜の平均結晶粒径が大きい場合（比較例2）は、上で述べたタイプ3のTiCN膜になっており、概ね良好な耐摩耗性と耐剥離性を示したが、刃先部に欠けが見られ、異常摩耗を生じ易く、寿命がばらつくことがわかった。

【0026】＜実施例2＞（被覆層全体の構造）
ISO P30のCNMG120408（チッププレーカー付き）の形状の超硬合金を母材として用い、この表*

表 4

試料 番号	膜構造の各層の厚み (μm)									全体膜厚 (μm)	第2層 TiCN 膜	
	母材側 TiN	TiCN	TiC	TiCN	TiBCN	TiBN	Al ₂ O ₃	TiC	TiN		粒径 (μm)	硬度
本発明品 6	0.5	6.3	0	0	0.3	0	1.0	0	0.2	8.3	2.0	2130
本発明品 7	0.9	4.4	0	0	0	0.6	3.1	0	0.3	9.3	1.2	1850
本発明品 8	0.8	3.2	2.1	0	0.5	0	1.9	0	1.1	9.6	0.8	1930
本発明品 9	0.5	2.9	2.3	0	0.4	0	1.3	0.2	0.2	7.8	0.7	1910
本発明品 10	0.7	3.1	3.2	0	0	0.3	1.7	0.3	0.5	9.8	0.9	2110
本発明品 11	0.6	4.7	0	1.0	0	0	2.1	0	0.4	8.8	1.3	1760
本発明品 12	0.5	3.5	3.0	0	0	0	1.8	0	0.6	9.4	0.8	1830
比較例 3	0.0	5.2	0	0	0.5	0	1.9	0	0.4	8.0	1.7	2050
比較例 4	0.7	4.8	0	0	0.5	0	2.5	0	0.3	8.8	3.1	2540

【0028】表4に示した試料について、表5に示す切削条件にて切削試験を実施した結果を表6に示す。表6より、本発明品6～12は、耐摩耗性、耐剥離性に優れており、安定した寿命が得られていることがわかる。これに対して、下地中間層としてTiN膜を入れなかった場合（比較例3）は、実施例1においても確認したように、母材表面に腐食層が形成されており、耐剥離性に劣るという結果が得られた。次にTiCN膜を構成する

*面に表4に示す構造の被覆層を形成した。ここで、本発明品における第1層TiN膜及び第2層TiCN膜の形成は、実施例1に記載の本発明品の皮膜形成条件にて実施した。比較例3では、実施例1の比較例1と同様に、下地TiNを入れずに基材上に直接TiCN膜の形成を行った。また比較例4におけるTiCN膜の形成は、実施例1の比較例2と同様に、アルゴン添加を行わないMT-CVD法により行った。その他の膜については、従来の熱CVD法により皮膜形成を行い、表4に示す膜厚及び膜構造の試料を得た。

【0027】

【表4】

柱状結晶の平均粒径及び皮膜の硬度が本発明品に該当しない場合（比較例4）は、切削中に皮膜が大規模に破壊し易く、欠けを生じた。これらの比較例3及び4はいずれも耐摩耗性と耐剥離性を両方満足させておらず、切削工具としては性能的に劣ることがわかる。

【0029】

【表5】

表5

条 件 名	切削条件2	切削条件3
被削材	SCM435	SCM415
切削速度 (m/min)	140	250
送り (mm/rev)	0.35	0.3
切込み (mm)	1.5	1.5
切削油	なし (dry)	あり (水溶性)
切削時間	30分	1パス10秒で1000回繰り返し

【0030】

* * 【表6】

表6

試 料 番 号	切 削 条 件 2		切 削 条 件 3	
	逃げ面平均摩耗量 (mm)	剥離の有無	逃げ面平均摩耗量 (mm)	剥離の有無
本発明品6	0.21	なし	0.15	なし
本発明品7	0.22	あり	0.16	なし
本発明品8	0.20	なし	0.14	なし
本発明品9	0.18	なし	0.13	なし
本発明品10	0.19	なし	0.14	なし
本発明品11	0.16	なし	0.12	なし
本発明品12	0.20	なし	0.16	なし
比較例3	0.27	あり	0.29	あり
比較例4	0.30	あり (欠け)	0.20	なし

【0031】＜実施例3＞ISO P01のCNMG120408の形状の炭酸化チタン基サーメットを母材として用い、この表面に表7に示す構造の被覆層を形成した。ここで、本発明品における第1層TiN膜及び第2層TiCN膜の形成は、実施例1に記載の本発明品の皮膜形成条件にて実施した。比較例5では、実施例1の比較例1と同様に、下地TiNを入れずに基材上に直接Ti※

※iCN膜の形成を行った。また比較例6におけるTiCN膜の形成は、実施例1の比較例2と同様に、アルゴン添加を行わないMT-CVD法により行った。その他の膜については、従来の熱CVD法により皮膜形成を行い、表7に示す膜厚及び膜構造の試料を得た。

【0032】

【表7】

表7

試 料 番 号	膜 構 造 の 各 層 の 厚 み (μm)									全体膜厚 (μm)	第2層 TiCN 膜	
	母材側 TiN	TiCN	TiC	TiCN	TiBCN	TiBN	Al ₂ O ₃	TiC	TiN		粒径 (μm)	硬度
本発明品13	0.5	4.2	0	0	0.4	0	1.4	0	0.3	6.8	1.3	1910
本発明品14	1.4	1.7	1.3	0	0	0.4	1.2	0	0.7	6.7	0.6	1890
本発明品15	0.3	2.0	1.5	0.5	0.5	0	1.4	0	0.4	6.6	0.7	2010
本発明品16	0.5	4.5	0	0	0	0.5	1.1	0.3	0.2	7.1	1.4	2100
比較例5	0	4.3	0	0	0.4	0	1.3	0	0.4	6.4	1.6	2030
比較例6	0.4	4.2	0	0	0.4	0	1.4	0	0.3	6.7	3.1	2510

【0033】表7に示した試料について、表8に示す切削条件にて切削試験を実施した結果を表9に示す。表9

より、本発明品13～16は、耐摩耗性、耐剥離性共に優れており、安定した寿命が得られていることがわか

る。これに対して、下地中間層としてTiN膜を入れなかった場合（比較例5）は、実施例1においても確認したように、母材表面に腐食層が形成されており、耐剥離性に劣るという結果が得られた。次にTiCN膜を構成する柱状結晶の平均粒径及び皮膜の硬度が本発明品に該当しない場合（比較例6）は、切削中に皮膜が大規模に破壊し易く、欠けを生じた。これらの比較例5及び6はいずれも耐摩耗性と耐剥離性を両方満足させておらず、切削工具としては性能的に劣ることがわかる。

【0034】

【表8】

表8

条 件 名	切削条件4
被削材	SCM415
切削速度 (m/min)	250
送り (mm/rev)	0.3
切込み (mm)	1.5
切削油	なし
切削時間	20分

【0035】

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

C23C 16/40

識別記号

庁内整理番号

FI

技術表示箇所

【表9】

表9

試 料 番 号	切 削 条 件 4	
	逃げ面平均摩耗量 (mm)	剥離の有無
本発明品13	0.16	なし
本発明品14	0.17	なし
本発明品15	0.15	なし
本発明品16	0.17	なし
比較例5	0.26	あり
比較例6	0.30	あり(欠け)

【0036】

【発明の効果】以上記した様に、本発明の被覆切削工具は、従来の被覆切削工具に比較し、被覆層全体の耐摩耗性が高いだけでなく、被覆膜と母材との密着性が強固であり、切削時の耐剥離性にも優れている。また、従来提案されていた膜構造ではMT-CVD法によるTiCN膜の持つ特徴を引き出すことが困難であったのに対して、下地中間層TiNを特定の厚みで挿入すること、及びMT-CVD法による特定の構造を持ったTiCN皮膜を形成することで、被覆切削工具の性能を安定させることが可能となった。